



TITLE:

Excluded-Volume Effect and Non-Newtonian Viscosity of Flexible Polymer Molecules(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Suzuki, Hidematsu

CITATION:

Suzuki, Hidematsu. Excluded-Volume Effect and Non-Newtonian Viscosity of Flexible Polymer Molecules. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-11-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213505>

RIGHT:

氏 名	鈴 木 秀 松 すず き ひで まつ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 386 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 11 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Excluded-Volume Effect and Non-Newtonian Viscosity of Flexible Polymer Molecules (屈曲性高分子の排除体積効果と非ニュートン粘性)

論文調査委員 (主 査) 教 授 稲 垣 博 教 授 中 島 章 夫 教 授 倉 田 道 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は屈曲性高分子の排除体積効果とその希薄溶液が示す非ニュートン粘性に関する諸理論の実験的検討を行なったもので、序論を含み7章よりなっている。

第1章は序論で、第2章で、著者は現在までに提出されている排除体積効果に関する諸理論を摂動近似理論と閉じた近似解理論（以下P-およびCF-理論と略称）に大別し、次章で述べる実験との対比に必要な準備を行なうとともに、Fixman のCF-理論の手法を用い 高分子鎖の末端間距離に 関する膨張係数 αR にセグメント間の三次コンタクトを考慮する独自の数学的方法を見出し、得られた結果が山川らの別の方法による理論式と等価であることを示している。

第3章はポリスチレン溶液に関する光散乱および極限粘度データを解析し、理論との比較を行った結果を内容としている。膨張係数 α は $\beta A^{-3} M^{1/2}$ に比例する変数 z の一価関数であり、 β はセグメント間二体クラスタ積分、 A と M はそれぞれ非摂動鎖長と 分子量である。 α は実測可能であるが、 β したがって z が実測できないため著者は以下の方法を採用している。

すなわち (i) 倉田らにしたがって 浸透圧第2ビリアル係数 A_2 に対する理論式とCF-理論をそれらに含まれる近似度の等価性を規準として組合わせることにより z を消去する方法、(ii) A_2 の非摂動状態 (θ 点) における 温度 (T) 係数をもとめ、 β が $(1-\theta/T)$ に比例すると仮定して z を評価する方法、(iii) 極限粘度の温度依存性から、高分子鎖の流体力学的膨張係数 $\alpha\eta$ と z に関する摂動理論を 仮定して z を評価する方法である。その 結果、倉田らによる A_2 の理論と著者の CF-理論の組合わせが実験と最もよく適合することを見出し、また $\beta \propto (1-\theta/T)$ なる関係は θ 点の近傍においてのみ成立することを指摘している。

第4章では良溶媒系で得られた極限粘度データから非摂動鎖長をもとめる方法を論じ、 α と $\alpha\eta$ の関係に倉田-山川の理論を仮定し、これと ptityn のCF-理論を組合わせた半経験式がこの目的に充分沿うものであることを実験的に示している。

第5章には非ニュートン粘性に関する分子論の概況と著者の問題提起がなされており、第6章で著者は

この研究に必要な $10^{-3} \sim 10^2$ (dyne /cm²) なる剪断力範囲をおおいう二つの粘度計の製作とそれらの較正結果を述べている。すなわち、著者は極低剪断力範囲については Zimm-crothers 型、それ以上の範囲については Maron-Belner型粘度計によって目的を達成している。

最後の第7章はこれらの粘度計を用いて得た実験結果と理論との比較に当てられている。3種の高分子量ポリスチレン分別物 ($M: 7.14 \times 10^6, 3.16 \times 10^6, 1.39 \times 10^6$) の諸溶媒系中での極限粘度の速度勾配依存性を調べ、この結果を一般化された速度勾配を導入することによって整理し以下の結果を得ている。すなわち、非ニュートン粘性は θ 点においても出現し、溶媒の溶質に対する溶解性によってその現われ方が変化するが、溶媒の粘性にはよらない。したがって非ニュートン粘性の原因を排除体積効果のみに求めることは誤りであるが、諸理論が予想しているごとく排除体積効果の影響は大きくないこと、さらに内部粘性の影響は見出されないこと、最後に分子量分布の影響が意外に大きいことなどを結論している。

論文審査の結果の要旨

鎖状高分子が溶液中で示すひろがり、排除体積効果により一般に理想状態 (θ 点) のそれに比べて α 倍になる。他方、このような分子が速度勾配の場にあるとき非ニュートン粘性を示し、これら二つの現象は高分子溶液論における重要な研究課題となっている。本論文は、上述の二つの効果について提出されている諸種の理論の妥当性を実験的に検討した結果を主たる内容とするもので、2部に大別され7章からなっている。

排除体積に関する諸理論は一般に α を $\beta A^{-3} M^{1/2}$ に比例する変数 z の一価関数として与えたものである。ここに β はセグメント間二体クラスター積分、 A と M はそれぞれ非摂動鎖長と分子量を意味する。 α と z の関係を導く上で摂動近似理論と閉じた近似解理論(以下CF-理論と略記)の二つのアプローチがあり、第1部で著者は先ず Fixman の手法にしたがって、三次のセグメント間接触を組み入れたCF-理論を誘導する独自の数学的方法を見出し、得られた結果は山川らが他の方法を用いて展開した理論と等価できることを示している。

実験と理論の比較に際して、 α は実測可能な量であるが、 β したがって z が実測できないため、著者は(i) 倉田らにしたがって浸透圧第2ビリアル係数 A_2 とCF-理論を組み合わせることにより z を消去する方法、(ii) A_2 の θ 点における温度(T)係数をもとめ、 β が $(1-\theta/T)$ に比例すると仮定して z を評価する方法、さらに(iii)流体力学的な膨張係数 $\alpha\eta$ と z に関する倉田らの摂動理論にもとづいて z を評価する方法によって議論をすすめている。見出された重要な結果は(1)検定法(i)では倉田らの A_2 理論と著者のCF-理論の組み合わせが実験と最もよく適合するが、 $\beta \propto (1-\theta/T)$ なる関係は θ 点の近傍のみで成立するにすぎないこと、(2)検定法(iii)に基礎をおくと Flory-Fisk 理論が適切と考えられること、(3)最後の(iii)によると Ptityn 理論が実験データを再現するが、(1)の結果と同じく $\beta \propto (1-\theta/T)$ は一般に成立しなくなるなどである。加うるに著者は良溶媒系で得られた粘度データから非摂動鎖長を評価するための半経験式を提案している。

第2部では非ニュートン粘性の問題が扱われており、著者は先ず $10^{-3} \sim 10^2$ (dyne/cm²) の剪断力範囲で測定を行なうための粘度計を作製し、三種の高分子量ポリスチレン分別物 ($M: 7.1 \sim 1.4 \times 10^6$) の諸溶媒中

での極限粘度の速度勾配依存性を調べている。得られた実験データを一般化された速度勾配の導入によって整理し、次のごとき結果を示している。すなわち、(1) θ 点においても非ニュートン性(NN-性と略記)は現われ、したがってその原因を排除体積効果のみに帰する理論は誤っていること、(2) NN-性の出現は用いた溶媒の溶質に対する溶解性に依存するが、二、三の理論が予測している程大きくないこと。(3) NN-性は溶媒の粘性に無関係であり、それ故内部粘性効果の影響はないものと推察されることなどであり、最後に著者は分子量分布の影響が大きくあらわれることを理論的に指摘し、自己のデータをも含めて既存の実験結果と理論の対比に際しての問題を喚起している。

以上述べたごとく、この論文は高分子科学の基礎的課題である孤立鎖の挙動に関して重要な知見を与えたもので学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。